

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE  
de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

## BREVET D'INVENTION

P.V. n° 953.025

Classification internationale:



1.383.927

C 07 c

## Procédé de préparation du fluorure de vinyle et du 1,1-difluoro-éthane.

Société dite : E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 7 novembre 1963, à 16<sup>h</sup> 37<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 23 novembre 1964.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 1 de 1965.)

(4 demandes de brevets déposées aux États-Unis d'Amérique le 8 novembre 1962 : les 1<sup>re</sup>, 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup>, sous les n° 236.404, 236.410 et 236.413, aux noms de MM. Frank Joseph CHRISTOPH, Jr, et Gunter TEUFER; la 4<sup>e</sup>, sous le n° 236.411, au nom de M. Frank Joseph CHRISTOPH, Jr.)

La présente invention concerne un procédé pour faire réagir l'acétylène avec l'acide fluorhydrique en phase vapeur et en présence de nouveaux catalyseurs fluorure d'aluminium de façon à former du fluorure de vinyle et du 1,1-difluoro-éthane.

Le fluorure d'aluminium est connu, évidemment, depuis de nombreuses années. A la différence de nombreux autres composés, toutefois, le fluorure d'aluminium déjà connu ne possède qu'une forme cristalline et cette forme est un catalyseur relativement médiocre pour la réaction de l'acide fluorhydrique avec l'acétylène, pour un certain nombre de raisons.

Il existe plusieurs catalyseurs connus pour la réaction en phase vapeur de l'acétylène avec l'acide fluorhydrique, en plus du fluorure d'aluminium connu; par exemple, l'oxyde d'aluminium, le sulfate d'aluminium, etc. Tous les catalyseurs solides connus présentent les inconvénients marqués soit de donner de médiocres conversions aux débits raisonnables, soit de donner d'assez forts rendements en goudrons et autres sous-produits.

Un procédé pour faire réagir l'acétylène avec l'acide fluorhydrique sur un catalyseur choisi parmi l'oxyde d'aluminium et le fluorure d'aluminium est décrit dans le brevet des États-Unis n° 2.471.525 du 19 décembre 1947. Bien que le catalyseur oxyde d'aluminium décrit dans le brevet des États-Unis n° 2.471.525 précité soit un système catalytique utilisable, il présente l'inconvénient certain de former, dans les périodes initiales, de l'eau et des quantités considérables de goudrons et de sous-produits gazeux. Les goudrons sont cause d'un encrassement important de l'appareillage, entraînant des pertes de temps considérables. L'eau est indésirable car elle se combine avec l'acide fluorhydrique n'ayant pas réagi pour former un liquide très corrosif qui cause de graves dommages à l'appareillage

de production. De plus, les rendements en fluorure de vinyle et en 1,1-difluoro-éthane sont très faibles sur un système catalytique à l'oxyde d'aluminium frais, tandis que la conversion de l'acétylène en d'autres hydrocarbures gazeux indésirables est assez forte. Ces hydrocarbures gazeux ne représentent pas seulement une perte d'acétylène, mais ils provoquent aussi des difficultés considérables dans la séparation et la purification des produits désirés du mélange de réaction.

La présente invention concerne un procédé de préparation du fluorure de vinyle et du 1,1-difluoro-éthane qui consiste à faire passer un mélange d'acide fluorhydrique et d'acétylène à raison d'environ 1 à environ 5 moles d'acide fluorhydrique par mole d'acétylène sur un catalyseur fluorure d'aluminium bêta, gamma ou delta anhydre, ou leurs mélanges, à une température comprise entre 250 et 400 °C environ, à un débit compris entre environ 10 et environ 4 000 cm<sup>3</sup> d'acétylène dans les conditions normales par gramme de catalyseur et par heure, sous une pression comprise entre 0,1 et 4 atmosphères, et à séparer le fluorure de vinyle et le 1,1-difluoro-éthane du mélange de réaction. Les fluorures d'aluminium bêta, gamma et delta anhydres utilisés pour le présent procédé sont nouveaux et différents de la forme alpha déjà connue de ce composé.

Le fluorure d'aluminium bêta est une forme cristalline nouvelle, qui n'a pas encore été décrite, du fluorure d'aluminium. La forme bien connue du fluorure d'aluminium, stable aux hautes températures, est appelée ici forme alpha par analogie avec les diverses formes cristallines de l'alumine. La nouvelle forme bêta du fluorure d'aluminium est différente de la forme alpha; et ces deux formes se distinguent facilement par analyse aux rayons X des cristaux. Le diagramme de diffraction des

65 2191 0 73 018 3 ◆

Prix du fascicule : 2 francs

1

rayons X du fluorure d'aluminium alpha est donné sur la fiche n° 9-138 de l'A.S.T.M. Il appartient au groupe spatial  $D_{3h}^2-R\bar{3}2$ , a des paramètres de cellule élémentaire  $a = 4,917 \text{ \AA}$  et  $c = 12,445 \text{ \AA}$ , un volume de cellule élémentaire de  $2516 \text{ \AA}^3$ , contient six molécules de fluorure d'aluminium par cellule élémentaire et a une masse spécifique calculée de  $3,197 \text{ g/cm}^3$ . La nouvelle forme bêta du fluorure d'aluminium appartient au groupe spatial  $D_{6h}^1-P6/mmc$ , elle a des paramètres de cellule élémentaire  $a = 6,93 \text{ \AA}$  et  $c = 7,125 \text{ \AA}$ , un volume de cellule élémentaire de  $2964 \text{ \AA}^3$  et une masse spécifique calculée de  $2,815 \text{ g/cm}^3$ .

La seule manière connue de préparer catalytiquement le fluorure d'aluminium bêta actif consiste à déshydrater le trihydrate de fluorure d'aluminium alpha à une température de  $150$  à  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ . Une température d'au moins  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  est préférable pour décomposer l'hydrate. Les températures de plus de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  provoquent la formation de quantités assez importantes de fluorure d'aluminium alpha qui, étant moins actif catalytiquement, est indésirable.

Aux températures de plus de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , du fluorure d'aluminium alpha commence à faire partie du catalyseur. On doit prendre soin que le trihydrate de fluorure d'aluminium alpha ne se transforme pas en la forme bêta durant la précipitation, ou le fluorure d'aluminium bêta résultant ne sera pas pur, bien que la forme impure soit un catalyseur utilisable et que son utilisation ne soit pas exclue ici.

Le trihydrate de fluorure d'aluminium alpha se prépare par la méthode décrite par Ehret et Frere dans *Journal of the American Chemical Society*, 67, 64 (1945). Plus précisément, on dissout de l'alumine ou de l'aluminium dans l'acide fluorhydrique à une température de l'ordre de  $10$  à  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ , et un hydrate précipite. Cet hydrate,  $\text{AlF}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  perd de l'eau quand on l'abandonne dans l'air pour former de l'alpha- $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Le trihydrate de fluorure d'aluminium alpha se caractérise facilement par son diagramme de diffraction des rayons X qui le distingue aussi du trihydrate de fluorure d'aluminium bêta. L'hydrate alpha appartient au groupe spatial  $D_{3h}^2-R\bar{3}m$ , il a des paramètres de cellule élémentaire  $a = 9,272 \text{ \AA}$  et  $c = 4,647 \text{ \AA}$  et il contient trois molécules par cellule élémentaire. Son diagramme de diffraction des rayons X est donné dans le tableau I. Le diagramme de diffraction des rayons X du trihydrate bêta est donné sur la fiche n° 9-108 de l'A.S.T.M.

(Voir tableau I, colonne ci-contre)

Le fluorure d'aluminium gamma est une autre forme cristalline du fluorure d'aluminium qui n'a pas été décrite jusqu'à présent. La nouvelle forme

TABLEAU I

Écartement et intensités de l'alpha- $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

$d$ , Å	Intensités relatives *	(hkl)
4,637.....	100	(110)
4,046.....	46	(101)
3,048.....	1	(201)
2,676.....	4	(300)
2,547.....	36	(211)
2,318.....	2	(200)
2,248.....	7	(102)
2,023.....	5	(202)
2,011.....	5	(311)
1,854.....	22	(212)
1,845.....	22	(401)
1,752.....	2	(410)
1,714.....	6	(321)
1,614.....	11	(312)
1,561.....	$\leq 1$	(003)
1,546.....	$< 1$	(330)
1,524.....	2	(402)
1,519.....	2	(501)
1,480.....	$< 1$	(113)
1,448.....	4	(322)
1,444.....	4	(421)
1,378.....	1	(511)
1,349.....	3	(303)
1,338.....	3	(600)
1,295.....	1	(223)
1,286.....	3	(520)
1,274.....	$< 1$	(422)
1,270.....	$< 1$	(431)
1,186.....	2	(104)
1,166.....	1	(413)
1,159.....	3	(440)

\* Par rapport à la ligne 4,637 Å ayant une intensité de 100.

gamma est similaire à la forme alpha, mais différente de cette dernière. Ces deux formes se distinguent facilement aussi par les diagrammes de diffraction des rayons X des cristaux. Le nouveau fluorure d'aluminium gamma appartient au groupe spatial  $D_{3h}^2-R\bar{3}C$ , il a des paramètres de cellule élémentaire  $a = 5,01 \text{ \AA}$  et  $c = 12,28 \text{ \AA}$  et un volume de cellule élémentaire de  $3\,459 \text{ \AA}^3$ , il contient six molécules par cellule élémentaire et il a une masse spécifique calculée de  $3,130 \text{ g/cm}^3$ .

Le nouveau fluorure d'aluminium gamma a la structure  $\text{VF}_3$ . Il existe des cavités dans les cristaux formés par 8 molécules de  $\text{AlF}_3$ , mais elles sont trop petites pour occlure de l'eau ou de l'acide

fluorhydrique. Il peut y avoir un maximum d'environ 0,25 mole d'eau par mole de fluorure d'aluminium dans le cristal.

La seule méthode actuellement connue pour préparer le fluorure d'aluminium gamma pur consiste à déshydrater le trihydrate de fluorure d'aluminium bêta à une température de 150 à 450 °C. Une température d'au moins 150 °C est préférable pour décomposer l'hydrate. Des températures de déshydratation plus élevées que 450 °C environ peuvent être utilisées, mais il se forme des quantités croissantes de fluorure d'aluminium alpha indésirable. Aux températures de plus de 600 °C, le fluorure d'aluminium alpha des hautes températures est le produit principal. La présence de fluorure d'aluminium alpha conduit à un catalyseur moins actif, car le fluorure d'aluminium alpha lui-même est un catalyseur moins actif.

Le trihydrate de fluorure d'aluminium bêta se prépare aussi par la méthode décrite par Ehret et Frere dans *Journal of the American Chemical Society*, 67, 64 (1945). Plus précisément, on le prépare en dissolvant de l'aluminium ou de l'oxyde d'aluminium dans l'acide fluorhydrique aqueux et en chauffant la solution à une température de 60 à 100 °C pendant vingt-quatre heures environ, ce qui fait précipiter le trihydrate. Si la dissolution et la précipitation sont effectuées à des températures voisines de 10 à 15 °C il précipite un hydrate de fluorure d'aluminium  $\text{AlF}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  qui perd six molécules d'eau quand on l'abandonne à lui-même dans l'air pour former le trihydrate de fluorure d'aluminium alpha; les trihydrates de fluorure d'aluminium alpha et bêta se distinguent facilement par leurs diagrammes de diffraction des rayons X. Le diagramme du trihydrate de fluorure d'aluminium bêta est donné sur la fiche n° 9-108 de l'A.S.T.M.

Si la totalité du trihydrate de fluorure d'aluminium alpha n'est pas transformée en la forme bêta par chauffage de la solution, le fluorure d'aluminium gamma résultant contiendra un peu de la forme bêta, mais le mélange est un catalyseur utilisable et son utilisation n'est pas exclue ici.

Un mélange des nouveaux catalyseurs utilisables dans l'invention peut aussi se préparer à partir de chlorure d'aluminium anhydre.

La préparation d'un catalyseur fluorure d'aluminium par traitement du chlorure d'aluminium au moyen de l'acide fluorhydrique est déjà décrite dans le brevet des États-Unis n° 2.673.139 du 3 août 1951. Tel qu'il est préparé, le catalyseur décrit dans ce brevet des États-Unis n° 2.673.139 précité est amorphe aux rayons X. De plus, la description du brevet des États-Unis n° 2.673.139 précité ne donne aucune raison de penser que le catalyseur fluorure d'aluminium tel qu'il est préparé soit différent du fluorure d'aluminium ordinaire, à ceci près que les cristaux sont trop petits pour donner

des diagrammes de diffraction des rayons X. On a trouvé maintenant, toutefois, que si le catalyseur décrit dans le brevet des États-Unis n° 2.673.139 précité est maintenu à une température élevée, par exemple de 350 à 400 °C, pendant un laps de temps suffisant, il se forme des cristaux de grosseur suffisante pour donner des diagrammes de diffraction des rayons X. On a constaté que les cristaux ainsi détectés sont différents de la forme connue du fluorure d'aluminium. En fait, on a trouvé que les cristaux du catalyseur préparé dans le brevet des États-Unis n° 2.673.139 sont un mélange des trois formes cristallines du fluorure d'aluminium qui n'avaient pas été décrites antérieurement, chaque forme étant complètement différente des deux autres formes ainsi que de la forme alpha connue du fluorure d'aluminium, deux d'entre elles étant les formes bêta et gamma mentionnées ci-dessus.

La troisième forme, le fluorure d'aluminium delta (forme qui n'a pas été décrite non plus) appartient au groupe spatial  $O_h^2\text{-Imcm}$ , a le paramètre de cellule élémentaire  $a = 14,34 \text{ \AA}$ , un volume de cellule élémentaire de  $29\,500 \text{ \AA}^3$ , contient 64 molécules de  $\text{AlF}_3$  par cellule élémentaire et a une masse spécifique calculée de  $3,025 \text{ g/cm}^3$ .

Les nouvelles formes bêta, gamma et delta de  $\text{AlF}_3$  sont toutes transformées en la forme alpha connue par chauffage à 500 °C ou au-dessus. Les diagrammes de diffraction des rayons X pour les nouvelles formes bêta, gamma et delta de  $\text{AlF}_3$  sont données dans les tableaux II, III et IV. Le diagramme de diffraction des rayons X de  $\text{AlF}_3$  alpha est connu par la fiche n° 9-138 de l'A.S.T.M.

TABLEAU II

Écartements et intensités de bêta- $\text{AlF}_3$ 

d	Intensité	(hkl)
Å		
6,002.....	vst	(100)
3,563.....	vst	(002)
3,465.....	st	(110)
3,063.....	w	(102)
3,001.....	st	(200)
2,484.....	w	(112)
2,295.....	w	(202)
2,266.....	w	(210)
2,209.....	w	(103)
2,161.....	w	(211)
2,001.....	m	(300)
1,914.....	m	(212)
1,782.....	mst	(004)
1,732.....	mst	(220)

<i>d</i>	Intensité	(hkl)
Å		
1,708.....	mw	(104)
1,665.....	m	(310)
1,585.....	mw	(114)
1,558.....	mw	(222)
1,532.....	m	(204)
1,500.....	m	(400)
1,377.....	mw	(320)
1,330.....	w	(304)
1,310.....	vw	(410)
1,284.....	w	(322)
1,242.....	w	(224)
1,216.....	w	(314)
1,200.....	vw	(500)
1,188.....	vw	(006)
1,148.....	mw	(404)
1,134.....	w	(420)

st = forte, m = moyenne, w = faible, v = très.

TABLEAU III

*Écartements et intensités de gamma- $AlF_3$* 

<i>d</i>	Intensité	(hkl)
Å		
3,537.....	vst	(200)
2,501.....	w	(220)
2,134.....	vw	(311)
2,042.....	w	(222)
1,768.....	st	(400)
1,623.....	w	(331)
1,583.....	mst	(420)
1,444.....	w	(422)
1,363.....	vw	(511) (333)
1,250.....	vw	(440)
1,197.....	w	(531)
1,179.....	vw	(600) (422)
1,118.....	vw	(620)
1,066.....	vw	(622)
1,021.....	vw	(444)
0,981.....	w	(640)
0,946.....	w	(642)
0,884.....	w	(800)
0,858.....	vw	(820) (644)
0,834.....	vw	(822) (660)

st = forte, m = moyenne, w = faible, v = très.

TABLEAU IV  
*Écartements et intensités de delta- $AlF_3$* 

<i>d</i>	Intensité	(hkl)
Å		
5,856.....	m	(211)
5,071.....	m	(220)
4,139.....	vst	(222)
3,833.....	st	(321)
3,585.....	mw	(400)
3,380.....	w	(411) (330)
3,207.....	vst	(420)
3,057.....	m	(332)
2,927.....	w	(422)
2,618.....	vw	(521)
2,459.....	vw	(530) (433)
2,390.....	vw	(600) (442)
2,267.....	vw	(620)
2,213.....	vw	(541)
2,162.....	vw	(622)
2,070.....	vw	(444)
2,028.....	m	(710) (550) (543)
1,951.....	mw	(721) (633) (552)
1,916.....	m	(642)
1,821.....	vw	(732) (651)
1,792.....	w	(800)
1,765.....	w	(811) (741) (554)
1,739.....	m	(280) (644)
1,714.....	vw	(653)
1,690.....	m	(822) (660)
1,667.....	w	(831) (750) (743)
1,645.....	m	(662)
1,624.....	vw	(752)
1,603.....	m	(840)

st = forte, m = moyenne, w = faible, v = très.

Selon une autre méthode encore, le catalyseur de l'invention peut se préparer à partir de l'oxyde d'aluminium en faisant passer de l'acide fluorhydrique anhydre sur un catalyseur oxyde d'aluminium à une température comprise entre 200 et 500 °C environ jusqu'à ce qu'une quantité d'environ 0,3 à environ 6 moles d'acide fluorhydrique par mole d'oxyde d'aluminium ait réagi avec l'oxyde d'aluminium. A ce stade, il semble y avoir une réaction entre l'oxyde d'aluminium et l'acide fluorhydrique, car il se forme de l'eau. Les études de diffraction des rayons X par le catalyseur traité indiquent qu'il s'est formé du fluorure d'aluminium. Quand une quantité suffisante d'acide fluorhydrique a été ajoutée, l'oxyde d'aluminium cesse de réagir. Bien qu'il soit préférable de faire réagir complète-

ment l'oxyde d'aluminium avec l'acide fluorhydrique une réaction partielle du catalyseur oxyde d'aluminium avec l'acide fluorhydrique fournit un avantage correspondant. Une réaction partielle de l'oxyde d'aluminium avec l'acide fluorhydrique durant le traitement préalable a pour conséquence une moindre formation d'eau, de goudrons et de sous-produits durant la réaction ultérieure de l'acétylène avec l'acide fluorhydrique. Pour faire réagir complètement l'oxyde d'aluminium avec l'acide fluorhydrique, il faut six moles d'acide fluorhydrique par mole d'oxyde d'aluminium. Comme la réaction de l'acide fluorhydrique gazeux en circulation avec l'oxyde d'aluminium est habituellement incomplète, les meilleurs résultats sont obtenus si on utilise environ 6,5 moles d'acide fluorhydrique par mole d'oxyde d'aluminium. Naturellement, on peut utiliser plus de 6,5 moles, et jusqu'à 18 moles d'acide fluorhydrique par mole d'oxyde d'aluminium, mais l'acide fluorhydrique en excès traverse le système en grande partie sans réagir et ne procure que peu d'avantage supplémentaire. Toutefois, il n'en résulte aucun avantage pour le système catalytique s'il réagit moins d'environ 0,3 mole d'acide fluorhydrique par mole d'oxyde d'aluminium.

Le traitement préalable est effectué à une température comprise entre 200 et 500 °C. Au-dessous de 200 °C, il ne se produit pratiquement pas de dégagement d'eau. Toute eau pouvant éventuellement se former est apparemment retenue dans la matière solide. Ceci conduit à une instabilité structurale des particules du catalyseur. Le catalyseur devient ainsi difficile à enlever du réacteur. Aux températures supérieures à 500 °C on obtient une forme moins active du catalyseur, due apparemment à des changements dans la forme des cristaux ou à des changements du même genre qui altèrent l'activité du catalyseur. Il est préférable d'effectuer le traitement préalable du catalyseur à 300 °C. La vitesse d'addition de l'acide fluorhydrique à l'oxyde d'aluminium n'est pas un facteur important si l'écoulement est assez lent pour que la majeure partie de l'acide fluorhydrique réagisse. Des vitesses d'alimentation comprises entre 0,01 partie et 2,0 parties d'acide fluorhydrique par partie d'oxyde d'aluminium et par heure ont été utilisées, et celles comprises entre 0,09 et 0,26 partie d'acide fluorhydrique par partie d'oxyde d'aluminium et par heure sont les plus satisfaisantes. Dans ces conditions, l'eau cesse de se former quand environ 6,5 moles d'acide fluorhydrique ont été ajoutées, ce qui indique que six moles ont réagi. Comme méthode générale, le meilleur catalyseur est obtenu si on ajoute l'acide fluorhydrique jusqu'à ce que l'eau cesse de se former.

Le traitement préalable de l'oxyde d'aluminium s'effectue de préférence, quoique pas essentiellement, dans un système à écoulement. L'avantage

du système à écoulement est que l'eau qui se forme peut être entraînée hors du système de réaction par le courant d'acide fluorhydrique gazeux. Durant le traitement préalable, il est préférable, par commodité, de neutraliser les gaz eau-acide fluorhydrique qui se dégagent. La matière solide traitée peut être balayée par un gaz inerte comme l'azote pour éliminer toute eau résiduelle et l'acide fluorhydrique en excès si on le désire, mais ce n'est pas essentiel.

La forme de l'oxyde d'aluminium qu'on utilise présente une certaine importance. Les aluminés dites « activées » sont les catalyseurs préférés. L'alumine fondue et les formes du même genre sont de peu d'utilité car elles ne forment pas des catalyseurs utiles pour la réaction de l'acétylène avec l'acide fluorhydrique.

Dans la description du brevet des États-Unis N° 2.471.525 précité, on arrive à la conclusion que si une réaction quelconque se produit entre l'oxyde d'aluminium et l'acide fluorhydrique, il se forme un oxyfluorure d'aluminium sur la surface du catalyseur. La description spécifie aussi que la quantité de fluorure d'aluminium formée est excessivement faible. On a trouvé que le présent traitement préalable de l'oxyde d'aluminium par l'acide fluorhydrique conduit à la formation de fluorure d'aluminium. Si on utilise une quantité suffisante d'acide fluorhydrique, comme dans le mode d'exécution préféré du traitement préalable, l'oxyde d'aluminium semble transformé à peu près complètement en fluorure d'aluminium. Les diagrammes de diffraction des rayons X de la matière catalytique résultante indiquent qu'on se trouve en présence d'un mélange des quatre formes cristallines de fluorure d'aluminium alpha, bêta, gamma et delta, qui comme décrit précédemment se distinguent facilement par leurs diagrammes de diffraction des rayons X.

Le catalyseur obtenu par le présent traitement préalable est un catalyseur étonnamment efficace pour la réaction de l'acétylène avec l'acide fluorhydrique. Comme les formes bêta, gamma et delta du fluorure d'aluminium sont transformées en fluorure d'aluminium alpha par chauffage au-dessus de 600 °C la perte d'activité du catalyseur due à un chauffage excessif peut être due à cette transformation.

Il y a lieu de noter que la présente forme de cette invention ne dépend pas de la transformation du catalyseur oxyde d'aluminium, en totalité ou en partie, en une forme quelconque de fluorure d'aluminium. Cette forme de la présente invention réside dans le traitement préalable du catalyseur oxyde d'aluminium et dans les résultats supérieurs ainsi obtenus. Ce qui se produit dans le traitement préalable comme décrit précédemment est explicatif et ne limite nullement l'invention.

Dans le procédé de l'invention, le fluorure d'aluminium bêta, gamma ou delta ou les mélanges de ces fluorures sous une forme convenable quelconque,

comme en poudre, en pastilles, etc., sont placés dans un réacteur équipé d'un moyen de mise en contact des gaz avec les matières solides. Le réacteur et le catalyseur sont chauffés à la température de réaction désirée et un mélange d'acide fluorhydrique anhydre et d'acétylène est passé sur le catalyseur. Le mélange de réaction d'acide fluorhydrique et d'acétylène peut être préalablement chauffé. Toutefois, le chauffage préalable du mélange de réaction, bien qu'il soit préféré, n'est pas nécessaire pour effectuer la réaction désirée. Le produit sortant du réacteur consiste en un mélange d'acide fluorhydrique d'acétylène, de fluorure de vinyle, de 1,1-difluoro-éthane, et dans certains cas, d'un certain nombre d'autres sous-produits à l'état de traces. Ce mélange est séparé en ses constituants par un moyen commode quelconque. La distillation est l'un de ces moyens; l'acide fluorhydrique (point d'ébullition 19,4 °C) se sépare facilement de l'acétylène (point d'ébullition — 84 °C), du fluorure de vinyle (point d'ébullition — 72,2 °C) et du 1,1-difluoro-éthane (point d'ébullition — 24,7 °C) et les matières organiques sont séparables au moyen d'un équipement de distillation sous pression correctement conçu. Il existe d'autres méthodes, connues des hommes de l'art, pour séparer les produits de réaction. L'acide fluorhydrique et l'acétylène récupérés peuvent être recyclés si on le désire.

La réaction est conduite à des températures de 250 à 400 °C environ. Aux températures plus basses que 250 °C environ, la réaction est trop lente pour être utile industriellement. Aux températures plus élevées que 400 °C environ, la formation des sous-produits devient de plus en plus rapide. Au-dessus de 500 °C environ, le catalyseur est transformé lentement en la forme alpha moins active, et ceci est à éviter. Bien que les formes actives de l'invention puissent être transformées en la forme moins active alpha par chauffage, il n'existe pas de manière connue de retransformer la forme alpha moins active en formes plus actives. Ainsi, une fois que le catalyseur est surchauffé et perd son activité, l'activité ne peut pas être rétablie.

Le rapport molaire entre l'acide fluorhydrique et l'acétylène peut varier de 1 environ à 5 environ. Quand le rapport est très inférieur à 1, la conversion de l'acétylène est trop faible, aboutissant à des quantités excessives d'acétylène qui doivent être éliminées ou récupérées et recyclées. Evidemment, il se forme un peu de fluorure de vinyle et de 1,1-difluoro-éthane, mais le procédé est industriellement peu intéressant. Les quantités croissantes d'acide fluorhydrique correspondant à des rapports molaires très supérieurs à 5 ont peu d'effet pratique sur la transformation de l'acétylène en produits. Les quantités plus importantes d'acide fluorhydrique ont aussi pour résultat des courants de récupération et de recyclage plus importants, sans avantage

pratique. Comme l'acide fluorhydrique n'est pas monomère dans la phase vapeur au-dessous de 60 °C environ, le rapport molaire ne peut pas se déterminer d'après les rapports en volume, à moins de tenir compte du poids moléculaire de la vapeur d'acide fluorhydrique. Le rapport molaire se calcule au mieux d'après le poids d'acide fluorhydrique introduit par unité de temps. Il est bien entendu que l'expression « rapport molaire » désigne le nombre de moles d'acide fluorhydrique monomoléculaire par mole d'acétylène.

On peut utiliser des pressions de réaction de 0,1 à 4 atmosphères. En général, il est préférable d'opérer sous la pression atmosphérique ou une pression plus forte, en raison des difficultés accrues quand on opère sous une pression inférieure à la pression atmosphérique.

Les vitesses d'alimentation en acétylène, en utilisant les rapports molaires des corps en réaction spécifiés ci-dessus, peuvent varier d'environ 10 à environ 4 000 cm<sup>3</sup> d'acétylène par gramme de catalyseur et par heure. Le volume d'acétylène indiqué est déterminé à 25 °C et sous une pression de 1 atmosphère, quelles que soient la température et la pression de réaction utilisées. Le poids du catalyseur est le poids du fluorure d'aluminium de l'invention utilisé, à l'exclusion du poids des liants et autres matières du même genre qu'on peut utiliser pour préparer des pastilles ou des formes similaires. Les temps de contact ou temps de séjour varient avec la vitesse d'alimentation, la température et la pression. Comme il est bien connu que la détermination de la température des gaz dans les systèmes à écoulement est susceptible de nombreuses erreurs, et le calcul des temps de contact de nombreuses autres erreurs, il est préférable de définir le présent procédé d'après les vitesses d'alimentation spécifiées ci-dessus, qui ne sont pas susceptibles de ces erreurs indéterminées.

On a trouvé qu'en augmentant la pression de réaction au-dessus de 1 atmosphère, en maintenant constante la vitesse d'alimentation, les rapports molaires et les températures, on augmente la conversion de l'acétylène en produits. Le rendement relatif en 1,1-difluoro-éthane par rapport au fluorure de vinyle n'est pas notablement modifié par une augmentation de la pression. Par conséquent, il existe un avantage économique, résultant de plus fortes conversions, d'une meilleure productivité et de plus faibles courants de recyclage, quand on opère sous des pressions supérieures à la pression atmosphérique.

Les conditions préférées du présent procédé sont 300-350 °C, 1,3 mole d'acide fluorhydrique par mole d'acétylène et une pression absolue de 2 à 4 atmosphères. On préfère des vitesses d'alimentation en acétylène de moins de 400 cm<sup>3</sup> par gramme de catalyseur et par heure. Ces conditions préférées con-



duisent à des rendements optimaux en fluorure de vinyle.

Le réacteur et le reste de l'équipement doivent être résistants à l'action de l'acide fluorhydrique. Si, l'acide fluorhydrique est sec, on peut utiliser l'acier, bien qu'il soit préférable d'utiliser l'acier inoxydable, le nickel ou les alliages à haute teneur en nickel comme les métaux « Inconel » et « Monel ». Le réacteur peut être chauffé d'une manière quelconque connue des hommes de l'art permettant un contrôle suffisant de la température, comme par des réchauffeurs électriques, des bains de sels fondus, etc.. Les matières de départ doivent être raisonnablement anhydres. L'acide fluorhydrique anhydre du commerce contient de faibles traces d'eau qui peuvent être tolérées. L'acétylène contient souvent de l'acétone et d'autres impuretés, en particulier quand il est conservé dans des bouteilles en solution dans l'acétone. Des méthodes pour éliminer l'acétone et les autres impuretés et pour dessécher l'acétylène sont bien connues des hommes de l'art. (Voir le brevet des États-Unis N° 2.716.142 du 21 juillet 1952, colonne 3, ligne 72 à colonne 4, ligne 5). L'acétylène utilisé dans les exemples qui suivent a été ainsi purifié.

Si on utilise un catalyseur oxyde d'aluminium préalablement traité, le procédé de l'invention présente l'avantage suivant par rapport à la technique antérieure.

Bien que la description du brevet des États-Unis N° 2.471.525 précité indique qu'il peut y avoir une faible réaction entre l'acide fluorhydrique et le catalyseur oxyde d'aluminium, la description n'indique pas du tout que le catalyseur oxyde d'aluminium présente une période d'induction durant laquelle les rendements en fluorure de vinyle et en 1,1-difluoro-éthane sont faibles, durant laquelle la formation de goudrons et de sous-produits gazeux est excessive et durant laquelle il se produit une formation d'eau. Alors que la formation d'eau s'explique facilement par la réaction entre l'acide fluorhydrique et l'oxyde d'aluminium, les faibles rendements initiaux en fluorure de vinyle et en 1,1-difluoro-éthane et les forts rendements en goudron et en sous-produits gazeux ne s'expliquent pas facilement, à moins d'admettre que l'oxyde d'aluminium est un médiocre catalyseur pour la réaction de l'acide fluorhydrique avec l'acétylène et un bon catalyseur pour transformer l'acétylène en sous-produits gazeux et en produits polymères de poids moléculaire supérieur. Comme on l'indique dans les exemples qui suivent, le catalyseur oxyde d'aluminium prétraité supprime cette période d'induction et les problèmes qu'elle introduit. Les sous-produits gazeux consistent en alcanes et alcènes comme l'éthane, l'éthylène, le propane, le propylène, le butylène et les composés du même genre.

Le fluorure de vinyle est utile pour préparer des polymères, en particulier le fluorure de polyvinyle, produit industriel. Le 1,1-difluoro-éthane est utile comme fluide de refroidissement, propergol, et comme produit intermédiaire pour préparer le chlorodifluoro-éthane (brevet des États-Unis n° 2.899.472 du 23 avril 1957), le fluorure de vinylidène (Brevet des États-Unis N° 2.551.573 du 30 novembre 1945) et d'autres produits intéressants (Brevets des États-Unis n° 2.417.059, du 19 mars 1946, 2.549.767 du 2 juin 1947 et 2 469 290 du 19 mars 1946). Le 1,1-difluoro-éthane peut aussi être transformé en fluorure de vinyle par l'un quelconque de divers procédés connus si on le désire (Brevets des États-Unis, n° 2 599 631 du 6 décembre 1945 et 2.674 632 du 25 juillet 1952).

Les exemples non limitatifs suivants montreront bien comment l'invention peut être mise en œuvre.

*Exemple 1.* — Dans un grand béccher en polyéthylène, 800 g d'acide fluorhydrique à 48 % sont dilués dans l'eau à un volume de 3 200 cm<sup>3</sup>. De l'alumine hydratée (400 g, qualité C-33 de Alcoa) est ajoutée lentement à l'acide à la vitesse voulue pour porter la température de la masse de réaction à 60 °C. Une fois toute l'alumine ajoutée, on chauffe pendant 24 heures de façon à maintenir la température à 60 °C, et pendant cette période une précipitation se produit. Il reste environ la moitié du volume initial. La bouillie est filtrée tandis qu'elle est chaude et le trihydrate de fluorure d'aluminium bêta recueilli est lavé à l'eau, puis desséché à 100 °C pendant quatre heures. Le trihydrate de fluorure d'aluminium bêta sec est identifié par son diagramme de diffraction des rayons X. Il est transformé en fluorure d'aluminium gamma par chauffage dans un four à moufle à 400 °C pendant quatre heures. Le trihydrate de fluorure d'aluminium bêta peut aussi être déshydraté par chauffage dans le réacteur décrit à l'exemple suivant.

*Exemple 2.* — Un réacteur tubulaire en acier inoxydable de 2,54 cm (diamètre intérieur) monté verticalement est équipé pour l'admission d'acétylène et d'acide fluorhydrique gazeux au fond et pour permettre l'évacuation des produits par le sommet. De la poudre de fluorure d'aluminium gamma (110,9 g) est placée dans le réacteur de façon à former un lit de 40,6 cm d'épaisseur. On chauffe le réacteur dans un bain de sel fondu et un mélange d'acide fluorhydrique anhydre et d'acétylène est passé dans le réacteur sous la pression atmosphérique dans les diverses conditions indiquées ci-dessous. Le produit qui sort est lavé à l'eau, puis à l'aide d'un alcali aqueux pour éliminer l'acide fluorhydrique puis analysé afin de voir s'il est convenable à l'aide d'un spectromètre de masse, avec les résultats donnés ci-après. L'acide fluorhydrique, le fluorure de vinyle et le 1,1-difluoro-éthane peuvent aussi être séparés par distillation si on le désire.

## Conditions

Exemple	Rapport molaire HF/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Température	Vitesse d'alimentation en acétylène	Observations
		°C	cm <sup>3</sup> /g de catalyseur/h	
II a.....	1,15	315	108,4	—
b.....	2,28	315	71,6	—
c.....	2,24	315	97,2	—
d.....	2,24	255	148,7	82 g de catalyseur en poudre
e.....	1,3	315	232,0	68 g de catalyseur en pastilles
f.....	1,3	350	153,8	88 g de catalyseur en poudre
g.....	1,4	370	135,4	85 g de catalyseur en poudre

## Résultats

	Exemple II						
	a	b	c	d	e	f	g
% molaire de produits :							
Fluorure de vinyle.....	71,4	58,2	56,6	9	84	76	78
1,1-difluoro-éthane.....	9,2	35,7	39,4	67	9	16	14
Acétylène.....	18,4	4,1	2,0	24	8	7	8
Éthylène.....	1,0	2,0	2,0	Trace	Trace	Trace	Trace
% de conversion de l'acétylène.....	81,6	95,9	98,0	76	92	92	92
% de rendement (par rapport à l'acétylène transformé) :							
Fluorure de vinyle.....	87,5	60,6	57,8	11,8	91,3	81,7	84,8
1,1-difluoro-éthane.....	11,5	37,2	40,4	88,2	8,7	18,3	15,2

*Exemple 3.* — Afin d'illustrer la supériorité du fluorure d'aluminium gamma comme catalyseur par rapport au fluorure d'aluminium alpha connu précédemment, on procède aux expériences suivantes dans l'appareil décrit dans les exemples précédents. On place dans le réacteur du fluorure d'aluminium alpha (209,7 g) utilisé sous forme d'une matière granulée préparée en broyant des pastilles provenant

de la « Harshaw Chemical Company ». Le réacteur est ensuite chauffé dans le bain de sel fondu comme précédemment et des mélanges d'acide fluorhydrique anhydre et d'acétylène sont introduits dans le réacteur sous la pression atmosphérique. Les conditions de réaction utilisées et les résultats obtenus sont donnés ci-dessous.

## Conditions

Exemple	Rapport molaire HF/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Température	Vitesse d'alimentation en acétylène
		°C	cm <sup>3</sup> /g de catalyseur/h
III a.....	2,4	315	26,1
b.....	2,4	315	30,0
c.....	2,4	315	43,8
d.....	1,3	320	43,5
e.....	1,3	346	38,8



## Résultats

	Exemple III				
	a	b	c	d	e
% molaire des produits.....	28,0	39,8	34,1	42,0	52,0
1,1-difluoro-éthane.....	21,4	22,1	17,5	13,8	10,7
Acétylène.....	49,9	36,8	47,6	40,5	34,8
Propane.....	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Éthylène.....	0,8	0,6	0,4	1,7	3,8
Éthane.....	0,01	0,1	0,06	0,03	0,08
% de conversion.....	50,1	63,2	52,4	59,5	65,2
% de rendement (par rapport à l'acétylène transformé) :					
Fluorure de vinyle.....	55,4	63,0	65,0	70,6	79,8
1,1-difluoro-éthane.....	42,7	35,0	33,5	23,2	16,4

Les conditions de réaction dans l'exemple 3 *a-e* sont choisies de façon qu'on obtienne les meilleurs résultats en utilisant le catalyseur fluorure d'aluminium alpha. Des vitesses d'alimentation plus faibles sont utilisées dans l'exemple 3 *a-e* avec le catalyseur fluorure d'aluminium alpha que dans les exemples 2 *a-g* (utilisant le catalyseur fluorure d'aluminium gamma) afin d'obtenir une conversion raisonnable. On pourrait obtenir de plus fortes conversions que celles des exemples 2 *a-g* (en utilisant des vitesses d'alimentation encore plus faibles) mais le rendement en souffrirait. Il y a lieu de noter aussi que les vitesses d'alimentation plus faibles augmentent un peu la facilité de formation des sous-produits.

En comparant les exemples 3 *a-e* aux exemples 2 *a-g*, on voit que la forme industrielle alpha du fluorure d'aluminium est un catalyseur bien plus médiocre que la nouvelle forme gamma du fluorure d'aluminium. Le fluorure d'aluminium alpha connu donne des conversions de l'acétylène inférieures d'environ 50 % pour des vitesses d'alimentation qui sont trois à cinq fois plus faibles, c'est-à-dire que les débits de production de 1/6 à 1/10 de ceux obtenus avec le nouveau catalyseur. Comme les formes alpha et gamma du fluorure d'aluminium sont préparées toutes deux à partir du trihydrate de fluorure d'aluminium bêta, la différence étant la température à laquelle le trihydrate est chauffé, on peut dire que la nouvelle forme gamma est par nature au moins six à dix fois plus active que la forme connue alpha. Ceci est un résultat absolument inattendu et surprenant.

**Exemple 4.** — En utilisant l'appareillage et le catalyseur des exemples 2, *a-g*, on conduit une réaction à 330 °C en utilisant un rapport molaire HF/acétylène de 1,28/1, une vitesse d'alimentation de 250 cm<sup>3</sup> de corps en réaction (à 25 °C) sous 1 atmosphère par gramme de catalyseur et par heure et une pression de réaction de 2,7 atmosphères (pression

absolue). Les résultats sont donnés ci-dessous.

## Résultats

% molaire des produits :	
Fluorure de vinyle.....	77,9
1,1-difluoro-éthane.....	11,6
Acétylène.....	6,0
Éthylène.....	3,7
Propylène.....	0,1
Autres.....	0,2
% de conversion.....	94,2
% de rendement.	
Fluorure de vinyle.....	79,8
1,1-difluoro-éthane.....	11,9
Sous-produits.....	4,1

**Exemple 5.** — Du fluorure d'aluminium gamma en poudre (5,0 g) est placé dans un réacteur tubulaire de 0,9 × 20,3 cm équipé de la même manière que dans les exemples précédents. On introduit de l'acétylène et de l'acide fluorhydrique dans le réacteur qu'on chauffe à 325 °C. Le rapport molaire est de 1,3 mole de HF par mole d'acétylène et la vitesse d'alimentation en acétylène est de 3 600 cm<sup>3</sup> (dans les conditions normales) par gramme de catalyseur et par heure. La pression de réaction est de 3 atmosphères (pression absolue). Le produit est recueilli comme précédemment. Les résultats sont donnés ci-dessous.

## Résultats

% molaire des produits :	
Fluorure de vinyle.....	79,5
1,1-difluoro-éthane.....	16,7
Acétylène.....	3,0
Éthylène.....	0,9
% de conversion.....	97,0
% de rendement.	
Fluorure de vinyle.....	81,2
1,1-difluoro-éthane.....	17,0
Éthylène.....	1,8

**Exemple 6.** — Préparation du catalyseur. —

Cet exemple suit dans les détails essentiels le mode opératoire décrit dans le brevet des États-Unis n° 2 673 139 précité.

Du chlorure d'aluminium en poudre (200 g) est placé dans un réacteur tubulaire en acier inoxydable de 2,54 cm (de diamètre intérieur) et de l'acide fluorhydrique anhydre dilué dans l'azote est introduit en phase vapeur dans le réacteur jusqu'à ce que 140 g d'acide fluorhydrique aient été ajoutés tandis que la température est maintenue au-dessous de 80 °C. L'alimentation en mélange acide fluorhydrique-azote est maintenue tandis que le réacteur est chauffé lentement à 380 °C. Le système est ensuite refroidi dans une atmosphère acide fluorhydrique-azote. La diffraction des rayons X montre que ce catalyseur est amorphe.

*Exemple 7.* — Un réacteur tubulaire en « Inconel » de 2,54 cm (de diamètre intérieur) monté verticalement est équipé au fond de façon à permettre l'entrée de courants gazeux d'acétylène et d'acide fluorhydrique anhydre et au sommet de façon à permettre l'évacuation des produits. On place dans le réacteur le catalyseur préparé à l'exemple 6 (132 g). Le réacteur est ensuite placé dans un bain de sel fondu à la température de réaction désirée. De l'acide fluorhydrique et de l'acétylène sont mélangés dans les proportions désirées et introduits dans le réacteur sous une pression sensiblement atmosphérique dans les conditions indiquées ci-dessous. Les résultats sont également indiqués ci-dessous.

### Conditions

Exemple	Rapport molaire HF / C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Température °C	Vitesse d'alimentation en acétylène (*) cm <sup>3</sup> / g de catalyseur / h
VII a.....	1,3	350	47,8
b.....	1,3	350	71,4
c.....	2,5	350	31,4
d.....	4,2	350	62,9
e.....	1,3	400	47,8
f.....	1,3	400	71,4
g.....	2,24	250	36,4
h.....	1,3	315	54,4
i.....	1,3	315	114,7
j.....	2,24	315	35,8

(\*) à 25 °C sous 1 atmosphère.

### Résultats

	Exemple VII									
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
% molaire des produits :										
Fluorure de vinyle.....	68,6	63,8	72,4	67,6	66,7	65,8	25,3	77,8	68,8	70,0
1,1-difluoro-éthane.....	19,1	26,3	18,0	26,3	18,7	9,5	63,4	11,6	2,7	3,5
Acétylène.....	4,5	3,0	4,8	2,8	5,7	12,5	11,3	10,7	28,5	24,3
Propylène.....	0,5	0,3	0,08	0,1	0,01	0,07	—	—	—	0,4
Propane.....	0,3	0,1	0,03	—	0,07	0,07	—	—	—	—
Éthylène.....	6,9	6,1	3,8	3,1	8,7	10,5	—	—	—	1,7
Éthane.....	0,3	0,3	0,04	0,09	0,2	0,4	—	—	—	0,08
% de conversion.....	95,5	97,0	95,2	97,2	94,3	87,5	88,7	89,3	71,5	76,1
% de rendement :										
Fluorure de vinyle.....	71,5	65,8	76,1	69,5	70,7	75,2	28,5	87,1	95,2	90,6
1,1-difluoro-éthane.....	20,0	27,1	18,9	27,1	19,8	10,8	71,5	13,0	3,8	4,5

*Exemple 8.* — Afin d'illustrer la supériorité du catalyseur de l'exemple 7 sur le fluorure d'aluminium alpha, les expériences suivantes sont effectuées dans l'appareil décrit ci-dessus. On place dans le réacteur du fluorure d'aluminium alpha (209,7 g) utilisé sous forme d'une matière granulée obtenue en broyant les pastilles fournies par la « Harshaw

Chemical Company ». Le réacteur est ensuite chauffé dans le bain de sel fondu comme précédemment et des mélanges d'acide fluorhydrique anhydre et d'acétylène sont introduits dans le réacteur sous la pression atmosphérique. Les conditions de réaction et les résultats sont donnés ci-dessous.

*Conditions*

Exemple	Rapport molaire HF/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Température	Vitesse d'alimentation en acétylène (*)
		°C	cm <sup>3</sup> /g de catalyseur/h
VIII a.....	2,4	315	26,1
b.....	2,4	315	30,0
c.....	2,4	315	43,8
d.....	1,3	320	43,5
e.....	1,3	346	38,8

(\*) à 25 °C sous 1 atmosphère.

*Résultats*

	Exemple VIII				
	a	b	c	d	e
% molaire des produits :					
Fluorure de vinyle.....	28,0	39,8	34,1	42,0	52,0
1,1-difluoro-éthane.....	21,4	22,1	17,5	13,8	10,7
Acétylène.....	49,9	36,8	47,6	40,5	34,8
Propane.....	0,08	0,01	0,01	0,01	0,01
Éthylène.....	0,8	0,6	0,4	1,7	3,8
Éthane.....	0,01	0,1	0,06	0,03	0,08
% de conversion.....	50,1	63,2	52,4	59,5	65,2
% de rendement :					
Fluorure de vinyle.....	55,4	63,0	65,0	70,6	79,8
1,1-difluoro-éthane.....	42,7	35,0	33,5	23,2	16,4

Il est bien évident, si on compare l'exemple 7 à l'exemple 8, que la forme alpha industrielle du fluorure d'aluminium est un catalyseur bien plus médiocre que le catalyseur utilisé à l'exemple 7. La forme alpha connue donne des conversions inférieures d'environ 30 à 50 % dans des conditions de réaction comparables. On peut dire d'une façon certaine que le catalyseur de l'exemple 7 est par nature plus actif que la forme alpha connue. Ceci est une découverte absolument inattendue et surprenante.

*Exemple 9.* — En utilisant l'appareillage et le catalyseur de l'exemple 7, on conduit une réaction à 335 °C en utilisant un rapport molaire HF/acétylène de 1,3/1, une vitesse d'alimentation de 398 cm<sup>3</sup>

de corps en réaction (à 25 °C sous une atmosphère) par gramme de catalyseur et par heure et une pression (absolue) de réaction de 2,7 atmosphères. Les résultats sont donnés ci-dessous.

*Résultats*

% molaire des produits :	
Fluorure de vinyle.....	80,1
1,1-difluoro-éthane.....	8,0
Acétylène.....	9,2
Éthylène.....	2,0
Propylène.....	0,1
Éthane.....	0,06
Autres.....	0,58
% de conversion.....	90,9

% de rendement.

Fluorure de vinyle.....	86,3
1,1-difluoro-éthane.....	8,6
Sous-produits.....	2,5

**Exemple 10.** — Le catalyseur préparé à l'exemple 6 (6,0 g) est placé dans un réacteur tubulaire de 0,9 × 20,3 cm équipé de la même manière que dans les exemples précédents. On introduit de l'acétylène et de l'acide fluorhydrique dans le réacteur qui est chauffé à 325 °C. Le rapport molaire est de 1,3 mole de HF par mole d'acétylène et la vitesse d'alimentation en acétylène est de 1 895 cm<sup>3</sup> (dans les conditions normales) par gramme de catalyseur et par heure. La pression de réaction est de 2,1 kg/cm<sup>2</sup> (pression relative). On recueille le produit comme précédemment. Les résultats sont donnés ci-dessous.

#### Résultats

% molaire des produits :

Fluorure de vinyle.....	74,0
1,1-difluoro-éthane.....	19,0
Acétylène.....	7,0

% de conversion..... 93,0

% de rendement :

Fluorure de vinyle.....	79,6
1,1-difluoro-éthane.....	20,4

**Exemple 11.** — Préparation d'un catalyseur.

Un mélange de 660 g d'eau distillée et 550 g d'acide fluorhydrique à 48 % est préparé dans un

bécher de polyéthylène et la solution est refroidie à 5 °C. On ajoute ensuite 312 g d'alumine hydratée (qualité C-33 de Alcoa) par petites quantités dans la solution acide, en maintenant la température durant l'addition au-dessous de 10 °C. Une fois l'addition d'alumine terminée, on agite la masse pendant toute une nuit dans un bain de glace. Le précipité qui se forme est recueilli sur un filtre refroidi et les matières solides sont lavées à l'eau froide. Après séchage à l'air, les matières solides sont desséchées à 100 °C pendant quatre heures et finalement dans un four à moufle à 400 °C pendant quatre heures. Le produit est identifié comme étant le fluorure d'aluminium bêta par son diagramme de diffraction des rayons X.

**Exemple 12.** — Un réacteur tubulaire en acier inoxydable de 2,54 cm (de diamètre intérieur) monté verticalement est équipé pour l'admission d'acide fluorhydrique et d'acétylène gazeux au fond et de façon à permettre l'évacuation des produits par le sommet. Du fluorure d'aluminium bêta préparé comme à l'exemple 11 (61 g) est placé dans le réacteur de façon à former un lit de 35,6 cm d'épaisseur. Le réacteur est plongé dans un bain de sel fondu, balayé à l'azote et des mélanges d'acétylène et d'acide fluorhydrique sont introduits dans le système sous la pression atmosphérique dans les conditions indiquées ci-dessous. Les résultats sont indiqués également ci-dessous.

#### Conditions

Exemple	Rapport molaire HF / C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Température °C	Vitesse d'alimentation en acétylène cm <sup>3</sup> / g de catalyseur / h
XII a.....	2,4	315	148,8
b.....	2,4	315	89,7
c.....	2,24	350	172,5
d.....	1,3	350	163,4

#### Résultats

	Exemple XII			
	a	b	c	d
% molaire des produits :				
Fluorure de vinyle.....	81,0	72,3	64	81
1,1-difluoro-éthane.....	5,5	18,0	35	17
Acétylène.....	10,3	7,9	1,3	2
Propylène.....	0,3	0,1	—	—
Éthane.....	0,1	0,01	—	—
Éthylène.....	2,9	1,6	—	—
% de conversion.....	90,0	92,2	98,1	98,0
% de rendement (par rapport à l'acétylène transformé) :				
Fluorure de vinyle.....	86,6	76,9	64,8	82,7
1,1-difluoro-éthane.....	5,9	19,2	35,2	17,3

*Exemple 13.* — Afin d'illustrer les résultats surprenants obtenus en utilisant le fluorure d'aluminium bêta comme catalyseur au lieu du fluorure d'aluminium alpha connu antérieurement, les expériences suivantes sont effectuées dans l'appareil décrit ci-dessus. On place dans le réacteur du fluorure d'aluminium alpha (209,7 g) utilisé sous la forme d'une matière granulée obtenue en écrasant

des pastilles fournies par la « Harshaw Chemical Company ». Le réacteur est ensuite chauffé dans le bain de sel fondu comme précédemment et des mélanges d'acide fluorhydrique anhydre et d'acétylène sont introduit dans le réacteur sous la pression atmosphérique. Les conditions de réaction utilisées et les résultats obtenus sont donnés ci-dessous.

*Conditions*

Exemple	Rapport molaire HF/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Température °C	Vitesse d'alimentation en acétylène cm <sup>3</sup> /g de catalyseur/h
XIII a.....	2,4	315	26,1
b.....	2,4	315	30,0
c.....	2,4	315	43,8
d.....	1,3	320	53,5
e.....	1,3	346	38,8

*Résultats*

	Exemple XIII				
	a	b	c	d	e
% molaire des produits :					
Fluorure de vinyle.....	28,0	39,8	34,1	42,0	52,0
1,1-difluoro-éthane.....	21,4	22,1	17,5	13,8	10,7
Acétylène.....	49,9	36,8	47,6	40,5	34,8
Propane.....	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Éthylène.....	0,8	0,6	0,4	1,7	3,8
Éthane.....	0,01	0,1	0,06	0,03	0,08
% de conversion.....	50,1	63,2	52,4	59,5	65,2
% de rendement (par rapport à l'acétylène transformé) :					
Fluorure de vinyle.....	55,4	63,0	65,0	70,6	79,8
1,1-difluoro-éthane.....	42,7	35,0	33,5	23,2	16,4

Les conditions de réaction choisies pour l'exemple 13 représentent à peu près les conditions du meilleur rendement en utilisant le catalyseur fluorure d'aluminium alpha à des taux de conversion raisonnables.

On se rend compte facilement en comparant les exemples 12 aux exemples 13 que la forme alpha du fluorure d'aluminium est un catalyseur bien moins actif que la nouvelle forme bêta du fluorure d'aluminium. La forme alpha connue donne des conversions de l'acétylène inférieures de 30 à 50 % pour des vitesses d'alimentation qui sont 2 à 3 fois plus faibles. De grandes vitesses d'alimentation avec une conversion plus forte sont naturellement avantageuses car elles augmentent les débits de production et réduisent la facilité de formation des sous-produits. Les fluorures d'aluminium alpha et bêta peu-

vent se préparer tous deux par déshydratation du trihydrate de fluorure d'aluminium alpha, la seule différence étant la température à laquelle le trihydrate est chauffé. On peut donc dire que la nouvelle forme bêta est par nature au moins 2 à 3 fois plus active que le fluorure d'aluminium alpha connu. Ceci est un résultat complètement inattendu et surprenant.

*Exemple 14.* — En utilisant l'appareillage et le catalyseur des exemples 12, on conduit une réaction à 330 °C en utilisant un rapport molaire HF/acétylène de 1,3/1 une vitesse d'alimentation de 398 cm<sup>3</sup> des corps en réaction (à 25 °C sous une atmosphère) par gramme de catalyseur et par heure et une pression de réaction 2,7 atmosphères (pression absolue). Les résultats sont donnés ci-dessous.

## Résultats

% molaire des produits :	
Fluorure de vinyle.....	80,1
1,1-difluoro-éthane.....	8,0
Acétylène.....	13,6
Éthylène.....	2,6
Butylène.....	0,04
Propylène.....	0,2
Éthane.....	0,1
Autres.....	0,3
% de conversion.....	87,4
% de rendement :	
Fluorure de vinyle.....	84,7
1,1-difluoro-éthane.....	8,5
Sous-produits.....	3,1

*Exemple 15.* — Du fluorure d'aluminium bêta (6,0 g) en poudre est placé dans un réacteur tubulaire de 0,9 × 20,3 cm équipé de la même manière que dans les exemples précédents. On introduit de l'acétylène et de l'acide fluorhydrique dans le réacteur qui est chauffé à 325 °C. Le rapport molaire entre HF et l'acétylène est de 1,3 et la vitesse d'alimentation en acétylène est de 3 000 cm<sup>3</sup> (dans les conditions normales) par gramme de catalyseur et par heure. La pression de réaction (absolue) est de 3 atmosphères. On recueille le produit comme précédemment. Les résultats sont donnés ci-dessous.

## Résultats

% Molaire des produits :	
Fluorure de vinyle.....	74,0
1,1-difluoro-éthane.....	25,0
Acétylène.....	1,0
% de conversion.....	99,0
% de rendement :	
Fluorure de vinyle.....	74,5
1,1-difluoro-éthane.....	25,5

*Exemple 16.* — *Traitement préalable du catalyseur.*

A. De l'alumine activée (60 g qualité F-10, Alcoa) est placée dans un réacteur tubulaire en acier inoxydable de 2,54 cm (de diamètre intérieur) équipé de moyens pour l'entrée d'acide fluorhydrique et d'azote et pour l'évacuation des gaz résiduels. Le réacteur est plongé dans un bain de sel fondu à 300 °C et de l'acide fluorhydrique anhydre est introduit sur l'alumine (229 g, 7,30 moles par mole d'alumine) en une période de cinq heures et demie. On fait ensuite passer de l'azote à travers le réacteur pour enlever l'acide fluorhydrique en excès et les autres matières volatiles. Après refroidissement, on trouve que l'alumine traitée est d'aspect identique à celui de l'alumine initiale. La couleur et la forme géométrique sont conservées toutes deux.

B. L'exemple 16-A est répété à 175 °C. Après refroidissement, on trouve que l'alumine traitée s'est à la fois agglomérée et pulvérisée. Il est difficile de l'enlever du réacteur.

C. On répète l'exemple 16-A en traitant 236 g

d'alumine par 510 g d'acide fluorhydrique (11,0 moles par mole d'alumine) à 300 °C en une période de 23 heures. Le produit pèse 337,8 g. Il conserve sa couleur et sa forme.

D. On répète l'exemple 16-C en utilisant 302 g d'acide fluorhydrique (6,5 moles par mole d'alumine). Le produit pèse 337,6 g. Il conserve sa couleur et sa forme.

La comparaison des exemples 16 C et 16 D montre que l'acide fluorhydrique en excès au-delà de 6,5 moles par mole d'alumine n'a pas d'effet apparent sur le produit.

*Exemple 17.* — Le catalyseur préparé à l'exemple 16 C est placé dans un réacteur tubulaire en acier inoxydable de 2,54 cm (de diamètre intérieur) monté verticalement équipé de moyens pour faire arriver l'acide fluorhydrique et l'acétylène gazeux dans le réacteur et pour évacuer les produits du réacteur. Le réacteur est plongé dans un bain de sel fondu à 350 °C. Un mélange préchauffé d'acide fluorhydrique et d'acétylène dans le rapport molaire de 1,3 mole d'acide fluorhydrique par mole d'acétylène est introduit dans le réacteur à raison de 45,3 cm<sup>3</sup> d'acétylène par gramme de catalyseur et par heure sous la pression atmosphérique. Le produit sortant du réacteur est lavé à l'hydroxyde de potassium aqueux dilué, desséché et analysé à l'aide d'un spectromètre de masse. En variante, l'acide fluorhydrique peut être séparé des autres produits par distillation fractionnée sous la pression atmosphérique en utilisant une température de condenseur de — 20 à 0 °C. Les résultats donnés dans le tableau ci-dessous indiquent la composition du produit exempt d'acide à la fin de la première et de la quatrième heure de marche, ainsi que les conversions et les rendements correspondants.

## Résultats

	Temps de marche	
	1 h	4 h
% molaire des produits (sans acide) :		
Fluorure de vinyle.....	74,8	75,4
1,1-difluoro-éthane.....	10,7	8,9
Acétylène.....	4,7	6,5
Propylène.....	1,1	0,4
Éthylène.....	8,2	7,6
Éthane.....	0,5	0,2
Propane.....	0,1	0,05
% de conversion.....	95,8	93,98
% de rendement :		
Fluorure de vinyle.....	69,8	74,3
1,1-difluoro-éthane.....	10,0	8,3
Sous-produits.....	20,2	17,0

Il ne se forme pratiquement pas d'eau ni de goudron durant la période de marche.

*Exemple 18.* — La vitesse d'alimentation en acétylène de l'exemple 18 est portée à 67,9 cm<sup>3</sup> d'acétylène par gramme et par heure à 350 °C, avec un rapport molaire de 1,3. Au bout de 4 heures de marche, le produit a la composition suivante :

#### Résultats

% molaire des produits :

Fluorure de vinyle.....	77,0
1,1-difluoro-éthane.....	11,9
Acétylène.....	5,6
Propylène.....	0,1
Éthylène.....	5,1
Éthane.....	0,1

% de conversion..... 94,7

% de rendement :

Fluorure de vinyle.....	77,2
1,1-difluoro-éthane.....	12,0
Sous-produits.....	10,8

Les exemples 17 et 18 illustrent le cas où les vitesses d'alimentation ont peu d'effet sur la conversion, comme expliqué ci-dessus.

*Exemple 19.* — On recommence comme à l'exemple 17 en utilisant une vitesse d'alimentation de 29,7 cm<sup>3</sup> d'acétylène par gramme et par heure, une température de 350 °C et un rapport molaire de 2,5. On obtient les résultats suivants après 4 heures de marche.

#### Résultats

% molaire des produits :

Fluorure de vinyle.....	68,0
1,1-difluoro-éthane.....	21,2
Acétylène.....	4,7
Propylène.....	0,3
Éthylène.....	5,6
Éthane.....	0,2

% de conversion..... 95,6

% de rendement :

Fluorure de vinyle.....	66,7
1,1-difluoro-éthane.....	20,8
Sous-produits.....	12,5

En comparant cet exemple à l'exemple 17, qui en diffère seulement par le rapport molaire, on voit que l'effet principal d'un plus fort rapport molaire est d'augmenter le rendement en 1,1-difluoro-éthane au détriment du fluorure de vinyle.

*Exemple 20.* — On recommence comme à l'exemple 17 avec le seul changement que la température de réaction passe de 350 à 400 °C. Dans ces conditions, le produit a la composition suivante après quatre heures de marche.

#### Résultats

% molaires des produits :

Fluorure de vinyle.....	66,4
1,1-difluoro-éthane.....	8,9
Acétylène.....	15,7
Éthylène.....	8,7

Éthane.....	0,4
% de conversion de l'acétylène.....	85,7
% de rendement :	

Fluorure de vinyle.....	70,7
1,1-difluoro-éthane.....	9,5
Sous-produits.....	19,8

Cet exemple illustre le plus fort rendement en sous-produits qui accompagne les températures plus élevées.

*Exemple 21.* — En utilisant le système de réaction de l'exemple 17, on place dans le réacteur 237 g d'alumine activée (qualité F-10 de Alcoa). Le réacteur est ensuite chauffé à 350 °C dans le bain de sel fondu et un mélange préchauffé d'acide fluorhydrique et d'acétylène dans le rapport molaire de 1,3 : 1 est introduit dans le réacteur à raison de 45,2 cm<sup>3</sup> d'acétylène par heure et par gramme de catalyseur. Le produit est traité comme à l'exemple 17. Il se forme un peu de goudron. La composition du produit gazeux est déterminée après une et après quatre heures de marche, avec les résultats donnés ci-dessous.

#### Résultats

	Temps de marche	
	1 h	4 h
% molaire des produits :		
Fluorure de vinyle.....	19,3	56,6
1,1-difluoro-éthane.....	13,1	—
Acétylène.....	34,5	17,7
Propylène.....	9,7	9,4
Éthylène.....	21,4	13,2
Éthane.....	1,4	0,8
Propane.....	0,4	0,5
Butène.....	—	1,8
% de conversion.....	76,1	87,4
% de rendement :		
Fluorure de vinyle.....	17,5	46,1
1,1-difluoro-éthane.....	11,9	0
Sous-produits.....	70,6	53,9

Par comparaison des résultats obtenus au bout de 4 heures avec les résultats obtenus au bout d'une heure, on se rend compte facilement que le catalyseur s'améliore avec le temps. Si on compare toutefois les résultats de cet exemple à ceux de l'exemple 17, la seule différence entre l'exemple 17 et l'ensemble 21 étant le traitement préalable du catalyseur utilisé à l'exemple 17, on voit que le temps de marche n'a qu'un effet très faible sur les résultats de l'exemple 17 et que les rendements obtenus sont très supérieurs à ceux obtenus à l'exemple 21. Il est très



surprenant qu'un simple traitement préalable donne un tel catalyseur remarquablement supérieur, puisque en particulier la description du brevet des États-Unis N° 2 471 525 précité, n'indique pas qu'il y ait une différence quelconque entre l'oxyde d'aluminium et le fluorure d'aluminium comme matières catalytiques.

*Exemple 22.* — Dans le réacteur décrit à l'exemple 17, on place du fluorure d'aluminium alpha

(209,07 g) utilisé sous la forme d'une matière granulée obtenue en broyant des pastilles fournies par la « Harshaw Chemical Company ». Le réacteur est ensuite chauffé dans le bain de sel fondu comme précédemment et des mélanges préchauffés d'acide fluorhydrique anhydre et d'acétylène sont introduits dans le réacteur. Les conditions de réaction utilisées et les résultats obtenus sont donnés ci-dessous.

#### Conditions

Essai	Rapport molaire HF/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Température	Vitesse d'alimentation en acétylène
		°C	cm <sup>3</sup> /g de catalyseur/h
a.....	2,4	315	26,1
b.....	2,4	315	30,0
c.....	2,4	315	43,8
d.....	1,3	320	43,5
e.....	1,3	346	38,8

#### Résultats

	Essai				
	a	b	c	d	e
% molaire des produits :					
Fluorure de vinyle.....	28,0	39,8	34,1	42,0	52,0
1,1-difluoro-éthane.....	21,4	22,1	17,5	13,8	10,7
Éthylène.....	0,8	0,6	0,4	1,7	3,8
Acétylène.....	49,9	36,8	47,6	40,5	34,8
Propane.....	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Éthane.....	0,01	0,1	0,06	0,03	0,08
% de conversion.....	50,1	63,2	52,4	59,5	65,2
% de rendement :					
Fluorure de vinyle.....	55,4	63,0	65,0	79,6	79,8
1,1-difluoro-éthane.....	42,7	35,0	33,5	23,2	16,4

Une comparaison des essais de cet exemple, et en particulier de l'essai e, avec l'exemple 19 indique que le catalyseur prétraité est également supérieur au fluorure d'aluminium alpha ordinaire comme catalyseur donnant des conversions supérieures d'environ 30 % pour des vitesses d'alimentation supérieures de 75 %; par conséquent, des débits de production très supérieurs.

*Exemple 23.* — On répète l'exemple 17 sous une pression absolue de 4 atmosphères avec une vitesse d'alimentation en acétylène de 115,5 cm<sup>3</sup> (à 25°C sous une atmosphère par gramme de catalyseur et par heure, avec un rapport molaire HF/acétylène de 1,63.

Les résultats sont donnés ci-dessous.

#### Résultats

% molaire des produits :	
Fluorure de vinyle.....	54,7
1,1-difluoro-éthane.....	29,8
Acétylène.....	7,6
Éthylène.....	0,8
Propylène.....	0,1
Éthane.....	0,05
% de conversion.....	91,9
Fluorure de vinyle.....	63,2
1,1-difluoro-éthane.....	34,4
Sous-produits.....	1,1

**Exemple 24.** — Le catalyseur de l'exemple 16 C (5,0 g) est placé dans un réacteur tubulaire de  $0,9 \times 20,3$  cm équipé de la même manière que dans les exemples précédents. De l'acétylène et de l'acide fluorhydrique préchauffés sont introduits dans le réacteur qui est chauffé à  $325^\circ\text{C}$ . Le rapport molaire est de 1,3 mole de HF par mole d'acétylène et la vitesse d'alimentation en acétylène est de  $3\,600\text{ cm}^3$  (dans les conditions normales) par gramme de catalyseur et par heure. La pression de réaction (absolue) est de 3 atmosphères. On recueille le produit comme précédemment. Les résultats sont donnés ci-dessous.

#### Résultats

% molaire des produits :

Fluorure de vinyle.....	79,5
1,1-difluoro-éthane.....	16,7
Acétylène.....	3,0
Éthylène.....	0,9
% de conversion.....	97,0
% de rendement :	
Fluorure de vinyle.....	81,2
1,1-difluoro-éthane.....	17,0
Éthylène.....	1,8

Il est évident que l'invention n'est pas limitée aux exemples particuliers qui ont été donnés, et qu'on peut apporter à ceux-ci de nombreuses variantes.

#### RÉSUMÉ

L'invention concerne notamment :

1° Un procédé de préparation du fluorure de vinyle et du 1,1-difluoro-éthane, qui consiste à faire passer un mélange d'acide fluorhydrique et d'acétylène à une température comprise entre  $250$  et  $400^\circ\text{C}$  environ et sous une pression absolue comprise entre 0,1 et 4 atmosphères environ sur un catalyseur fluorure d'aluminium bêta ou gamma ou un mélange d'un tel catalyseur avec un catalyseur fluorure d'aluminium delta, ce mélange d'acide fluorhydrique et d'acétylène ayant un rapport molaire d'environ 1 à 5 moles d'acide fluorhydrique par mole d'acétylène, la vitesse d'alimentation en acétylène dans ce mélange étant d'environ 10 à environ  $4\,000\text{ cm}^3$  (dans les conditions normales) par gramme de catalyseur et par heure, et à séparer de ce mélange de réaction le fluorure de vinyle et le 1,1-difluoro-éthane.

2° Des modes de mise en œuvre de ce procédé présentant les particularités suivantes, prises séparément ou selon les diverses combinaisons possibles :

a. Le catalyseur bêta est obtenu en déshydratant le trihydrate de fluorure d'aluminium alpha à des

températures de  $150$  à  $450^\circ\text{C}$  environ jusqu'à ce que le dégagement d'eau soit terminé;

b. Le catalyseur gamma est obtenu en déshydratant le trihydrate de fluorure d'aluminium bêta à des températures de  $150$  à  $450^\circ\text{C}$  environ jusqu'à ce que le dégagement d'eau soit terminé;

c. Le mélange de catalyseurs bêta, gamma et delta est obtenu en traitant le chlorure d'aluminium par de l'acide fluorhydrique anhydre à des températures de  $25$  à  $380^\circ\text{C}$  jusqu'à ce que le remplacement du chlore par le fluor soit pratiquement complet;

d. Le catalyseur est obtenu en faisant passer de l'acide fluorhydrique anhydre à des températures de  $200$  à  $500^\circ\text{C}$  environ sur un catalyseur oxyde d'aluminium jusqu'à ce que des quantités de 0,3 à 6 moles environ d'acide fluorhydrique par mole d'oxyde d'aluminium aient réagi avec l'oxyde d'aluminium;

e. Le catalyseur est obtenu en faisant passer de l'acide fluorhydrique anhydre à des températures de  $200$  à  $500^\circ\text{C}$  environ sur un catalyseur oxyde d'aluminium jusqu'à ce que l'eau cesse de se former;

f. On fait passer sur le catalyseur un mélange d'acide fluorhydrique et d'acétylène à une température comprise entre  $300$  et  $350^\circ\text{C}$  et sous une pression absolue de 2 à 4 atmosphères, ce mélange d'acide fluorhydrique et d'acétylène ayant un rapport molaire de 1,3 mole d'acide fluorhydrique par mole d'acétylène, la vitesse d'alimentation en acétylène dans le mélange étant d'environ 10 à environ  $400\text{ cm}^3$  dans les conditions normales, par gramme de catalyseur et par heure, et on sépare de ce mélange de réaction le fluorure de vinyle et le 1,1-difluoro-éthane;

3° Un procédé de préparation du catalyseur fluorure d'aluminium bêta, qui consiste à déshydrater le trihydrate de fluorure d'aluminium alpha à des températures de  $150$  à  $450^\circ\text{C}$  environ jusqu'à ce que l'eau cesse de se dégager;

4° Un procédé de préparation du catalyseur fluorure d'aluminium gamma, qui consiste à déshydrater le trihydrate de fluorure d'aluminium bêta à des températures de  $150$  à  $450^\circ\text{C}$  environ jusqu'à ce que l'eau cesse de se dégager;

5° Le fluorure de vinyle et le 1,1-difluoro-éthane préparés par les procédés selon 1° ou 2°;

6° Des catalyseurs obtenus par les procédés selon c, d, e, 3° ou 4°.

Société dite :

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

Par procuration :

L.-A. DE BOISSE

**This Page Blank (uspto)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**This Page Blank (uspto)**